

PUB-NO: DE019845638C1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 19845638 C1

TITLE: TITLE DATA NOT AVAILABLE

PUBN-DATE: April 20, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
PAESLER, KLAUS	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
WINKELSTROETER DENTAURUM	DE

APPL-NO: DE19845638

APPL-DATE: October 5, 1998

PRIORITY-DATA: DE19845638A (October 5, 1998)

INT-CL (IPC): C22C019/07, A61C013/00 , A61K006/04

EUR-CL (EPC): A61K006/04 ; C22C019/07

ABSTRACT:

CHG DATE=20001004 STATUS=N>Carbon-free cobalt alloy containing chromium, molybdenum, silicon, nitrogen and group Vb elements, is used for dental prostheses. A carbon-free Co alloy contains (by wt.) 25-35% Cr, 4-11% Mo, 0.5-2.1% Si, 0.2-0.5% N, 0.5-3.0% one or more group Vb elements, balance Co and impurities. Preferred Features: The alloy contains 0.5-1.7% Si, 0.2-0.45% N, 4-9% Mo and 0.5-1.7% group Vb element(s), especially Ta. The casting temperature is 1520-1560 deg C.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 198 45 638 C 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 22 C 19/07
A 61 C 13/00
A 61 K 6/04

②① Aktenzeichen: 198 45 638.7-24
②② Anmeldetag: 5. 10. 1998
④③ Offenlegungstag: -
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 20. 4. 2000

DE 198 45 638 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
DENTAURUM J.P. Winkelstroeter KG, 75228
Ispringen, DE

⑦④ Vertreter:
HOEGER, STELLRECHT & PARTNER
PATENTANWÄLTE GBR, 70182 Stuttgart

⑦② Erfinder:
Päßler, Klaus, Dr., Dr., Priv.-Doz., 75173 Pforzheim,
DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	34 36 118 C1
DE	22 25 577 C3
US	52 27 131
US	33 85 739

⑤④ Verwendung einer kohlenstofffreien Kobalt-Basislegierung als Werkstoff für die Dentalprothetik

⑤⑦ Es wird die Verwendung einer kohlenstofffreien Kobalt-Basislegierung zur Herstellung von Dentalprothetikteilen und Suprakonstruktionen vorgeschlagen, umfassend 25 bis 35 m% Cr, 4 bis 11 m% Mo, 0,5 bis 2,1 m% Si, 0,2 bis 0,5 m% N, 0,5 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines Elementes der fünften Nebengruppe sowie Rest-Co und herstellungsbedingte Verunreinigungen.

DE 198 45 638 C 1

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer kohlenstofffreien Kobalt-Basislegierung für die Herstellung von Teilen für die Dentalprothetik. Diese Legierungen sind insbesondere für die Herstellung von Modellgußprothesen und Suprakonstruktionen für die Versorgung zahnloser Patienten konzipiert.

Dazu müssen diese Legierungen vielfältige Forderungen erfüllen:

1. Die Verarbeitung muß mit den in der Zahntechnik üblichen Technologien problemlos durchführbar sein.
2. Das Schmelz- und Gießverhalten soll so sein, daß der Zeitpunkt des Abgusses eindeutig zu erkennen ist, um Fehlgüsse durch sogenannte Kalt- oder Heißgüsse zu vermeiden.
3. Weiterhin werden von der Legierung, und zwar im Hinblick auf eine gute Bearbeitbarkeit, eine verhältnismäßig niedrige Härte, jedoch andererseits gute mechanische Eigenschaften, wie z. B. Zugfestigkeit, Streckgrenze, Elastizitätsmodul und Dehnung, gefordert, so daß sich aus der Legierung grazile, nicht bruchgefährdete Teile, wie z. B. Klammerprothesen und Suprakonstruktionen großer Spannweiten in den üblichen Abmessungen herstellen lassen.
4. Die aus der Legierung hergestellten Prothetikeile müssen gegen alle in der Nahrung und im Oralbereich vorkommenden Elemente und Verbindungen korrosionsresistent sein.
5. Die aus den Legierungen hergestellten dentalen Gußteile, beispielsweise Suprakonstruktionen, müssen durch übliche Fügetechniken problemlos verbindbar sein.

Es sind bislang zwar eine ganze Reihe von Kobalt-Basislegierungen, insbesondere als Werkstoffe für die Prothetik, bekannt (EP 0 475 286 B1), jedoch sind beispielsweise deren Korrosionsfestigkeiten nicht voll befriedigend. Darüber hinaus hat sich gezeigt, daß herkömmliche Kobalt-Basislegierungen, bei einer Vielzahl von derzeit angewandten Fügetechniken, schlechte Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine Kobalt-Basislegierung zur Verwendung für die Dentalprothetik vorzustellen, die die Probleme der bekannten Kobaltlegierungen, insbesondere beim Fügen von Prothetikeilen und Suprakonstruktionen, bei deren Verwendung als Werkstoffe für obige Einsatzgebiete vermeidet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Verwendung einer kohlenstofffreien Kobalt-Basislegierung gelöst, welche einen Chromgehalt von 25 bis 35 m% (Massen%), einen Molybdängehalt von 4 bis 11 m%, einen Siliziumgehalt von 0,5 bis 2,1 m%, einen Stickstoffgehalt von 0,2 bis 0,5 m%, einen Gehalt eines Elementes der fünften Nebengruppe von 0,5 bis 3,0 m%, sowie Rest Kobalt und herstellungsbedingte Verunreinigungen enthält.

Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften und die Korrosionsfestigkeit der erfindungsgemäßen kohlenstofffreien Kobalt-Basislegierung werden durch die oben genannten Bereichsgrenzen der Legierungsbestandteile erreicht.

Durch den Zusatz von Chrom und Molybdän bildet sich auf der Oberfläche der auf der erfindungsgemäßen Legierung hergestellten Gußobjekte eine Passivierungsschicht, die korrosive Angriffe in der Mundhöhle verhindert. Darüber hinaus unterbindet Molybdän das Auftreten von Lochfraßkorrosion. Eine korrosionsfeste Legierung verlangt mindestens 25 m% Chrom und mindestens 4 m% Molybdän. Über 35 m% Chrom versprödet das Material. Mehr als 11 m% Molybdän führt zu einer extremen Verschlechterung von mechanischen Eigenschaften, insbesondere, was die Duktilität und Härte der Legierung anbelangt.

Silizium muß zu mindestens 0,5 m% in der Legierung enthalten sein, da ansonsten die Viskosität der Schmelze unter einem zu niedrigen Siliziumgehalt leidet und ein Abgießen der Legierung stark erschwert ist. Über 2,1 m% Siliziumgehalt folgt eine Versprödung der Legierung, was zu einer Grobkornbildung führt. Dies bedeutet eine Absenkung der mechanischen Eigenschaften und eine Bruchgefahr der so abgegossenen Dentalskelette.

Zur Stabilisierung der γ -Phase der erfindungsgemäßen Legierung und zur Anhebung der mechanischen Eigenschaften wie Streckgrenze, Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und Bruchdehnung ist der Zusatz von mindestens 0,2 m% Stickstoff erforderlich (siehe Päßler, K.: "Darstellung, Prüfung und Eigenschaften von edelmetallfreien Dentallegierungen und Titan", Quintessenz Verlags GmbH, Berlin, Seiten 29, 37 bis 38, 1998). Stickstoff wirkt als Nicklersatz im Hinblick auf Korrosionsfestigkeit und Biokompatibilität. Der interstitiell gelöste Stickstoff geht auch bei mehrmaligem Aufschmelzen der erfindungsgemäßen Legierung unter zahntechnischen Bedingungen nicht verloren, was besondere Vorteile im Hinblick auf die Wiederverwertbarkeit von derartigen aus der erfindungsgemäßen Legierung hergestellten Dentalgußskeletten bedeutet. Trotzdem sollte beim Einsatz von Gußtrichtern und Anstiftungen mindestens 50 m% Neumaterial der erfindungsgemäßen Legierung eingesetzt werden.

Es hat sich vorteilhafterweise gezeigt, daß das Vorhandensein mindestens eines Elementes der fünften Nebengruppe, V, Nb, Ta, in der angegebenen Konzentration bei der Erstarrung der erfindungsgemäßen Legierung zu einer erwünschten Feinkornbildung des Legierungsgefüges führt. Dafür sind mindestens 0,5 m% von zumindest einem Element der fünften Nebengruppe notwendig. Ein Anteil von mehr als 3 m% führt zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung.

In der Zahntechnik kommt erfahrungsgemäß häufiger ein Überhitzen von Dentallegierungen beim Vergießen vor. Dieser Sachverhalt liegt darin begründet, daß die Zahntechniker befürchten, die ihnen in der Regel nur einmal zur Verfügung stehenden Gußmodelle könnten nicht auslaufen. Eine Überhitzung der Schmelze der Legierung bedeutet die teilweise Zerstörung der für die feinkristalline Erstarrung erforderlichen, natürlichen Kristallkeime. Eine überhitzte Legierung erstarrt grobkristallin. Dies bedeutet eine Absenkung der mechanischen Eigenschaften und eine Bruchgefahr der so abgegossenen Dentalskelette. Diese negativen Auswirkungen einer Überhitzung werden durch den Zusatz mindestens eines Elementes der fünften Nebengruppe vollständig verhindert, bzw. bei einer extremen Überhitzung der erfindungsgemäßen Legierung weitgehend abgeschwächt.

Die erfindungsgemäß verwendete Legierung ist kohlenstofffrei. Unter Kohlenstofffreiheit wird verstanden, daß der Anteil an Kohlenstoff im Bereich von 0,02 m% und darunter liegt. Bislang bekannte Kobalt-Chrom-Molybdän-Modellgußlegierungen enthalten Kohlenstoff, und zwar bis zu 0,64 m%. Es hat sich gezeigt, daß viele dieser bekannten Legierungen bei Fügetechniken wie z. B. Laserschweißen Probleme verursachen. Beispielsweise spritzt eine solche Legierung

beim Laserschweißen oftmals, und es entstehen häufig unsaubere, teilweise porige und unebene Lasernähte. Auch treten hin und wieder im Bereich der Lasernaht Karbidausscheidungen auf, die die mechanischen Eigenschaften der Verbindung im Bereich der Lasernaht gegenüber dem Ausgangswerkstoff beachtlich verschlechtern und in den Lasernähten oftmals zu Brüchen führen. Mit der erfindungsgemäßen Legierung werden dagegen stets hervorragende Laserschweiß-eigenschaften erzielt.

Insbesondere ist es vorteilhaft, daß die erfindungsgemäß verwendete Legierung eisenfrei ist. Dadurch wird eine hervorragende Korrosionsstabilität erreicht, da keine Eisenoxide intermediär auftreten und damit die Legierungen, insbesondere durch die Beanspruchungen im Oralbereich, korrodieren.

Weiterhin ist es vorteilhaft, daß die erfindungsgemäß verwendete Legierung nickelfrei ist. Nickel kann, wenn es im Oralbereich in Lösung geht, Nickelinduzierte Allergien auslösen, was der Biokompatibilität derartiger Legierungen ab-träglich ist.

Unter Nickelfreiheit und Eisenfreiheit wird verstanden, daß die jeweiligen Anteile dieser Elemente im Bereich von < 0,1 m%, bevorzugt bei 0,02 m% oder darunter liegen.

Besonders bevorzugt ist ein Siliziumgehalt von 0,5 bis 1,7 m%, da in dieser Konzentration ein optimales Verhältnis zwischen Schmelzviskosität und minimaler Versprödung der Legierung erzielt werden kann. Innerhalb dieses Bereiches tritt keine Grobkornbildung der erstarrten Legierung auf, und sie läßt sich noch entsprechend einfach abgießen.

Die Zugabe von 0,5 bis 1,7 m% Silizium erweist sich als besonders vorteilhaft, da in diesen Bereichsgrenzen das Auf-reißen der Schmelzbadoberfläche bei der optimalen Abgußtemperatur noch einfacher erkannt werden kann und eine Überhitzung der Schmelze verhindert wird.

Weiterhin ist es bevorzugt, daß der Stickstoffgehalt kleiner als 0,45 m% beträgt. Dadurch wird die γ -Phase der erfindungsgemäßen Legierung besonders effizient stabilisiert und es findet eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften hinsichtlich Streckgrenze, Zugfestigkeit, Elastizitätsmodul und Bruchdehnung statt.

Weiterhin bevorzugt ist der Einsatz von 4 bis 9 m% Molybdän, da damit die Härte der Legierung besonders vorteilhaft für die angestrebte Verwendung eingestellt werden kann.

Die Zugabe von 0,5 bis 1,7 m% mindestens eines Elementes der fünften Nebengruppe erweist sich als besonders vorteilhaft, da in diesen Bereichsgrenzen deren Funktion als Feinkornbildner für die erfindungsgemäße Legierung optimal zur Wirkung kommt. Ferner werden die mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit, Streckgrenze, Dehnung und Härte durch diese Legierungsbestandteile positiv beeinflusst.

Aufgrund seiner Atomgröße weist insbesondere Ta beim Einbau in das Legierungsgefüge vorteilhafte Eigenschaften auf. Zur Variation des Legierungsgefüges hinsichtlich seines feinkristallinen Erstarrungsverhaltens werden neben Ta da-her bevorzugt V und/oder Nb sowohl allein oder in Kombination eingesetzt.

Derartige erfindungsgemäß zu verwendende Legierungen sind insbesondere prädestiniert für die Herstellung von Klammerprothesen, Modellgußteilen und Suprakonstruktionen.

Im Hinblick auf die Korrosionsfestigkeit der Legierung wird bevorzugt darauf geachtet, daß diese durch die Wahl der Gehalte der verschiedenen Komponenten eine Durchbruchsspannung mit einem Potentialwert von ca. 900 mV oder hö-her aufweist. Durchbruchsspannung als Maß für die Korrosionsfestigkeit ist beispielsweise in der Veröffentlichung E. Lenz "Erfahrungen in der DDR mit NEM-Legierungen", NEM-Symposium in Stuttgart, vom 28. Januar 1989 beschrie-ben. Auf die Beschreibung der entsprechenden Methode zur Bestimmung der Durchbruchsspannungen wird hiermit aus-drücklich verwiesen.

Die Korrosionstests wurden gemäß der DIN-Norm 13912, Teil 2, durchgeführt, wobei der Potentialvorschub 20 mV/min. betrug. Es konnten bei der erfindungsgemäßen Legierung Durchbruchspotentialwerte im Mittel von ca. 920 mV ge-messen werden. Damit weisen die erfindungsgemäßen Legierungen ein ausgezeichnetes Korrosionsverhalten und damit verbundene Biokompatibilität auf. Als Vergleich wird eine hoch goldhaltige Legierung (Au87Ag5Pt3Cu3Zn2 in der Ver-öffentlichung von Päßler, K. und Mann, E. "Der dentale Titanguß – Grundlagen, Technologie und werkstoffkundliche Bewertung", Quintessenz Zahntechnik 17, Seite 717 bis 726 (1991)) angeführt.

Bei gleicher Methode wurde bei dieser stark edelmetallhaltigen Legierung ein Durchbruchspotential von 785 mV ge-messen. Diese Legierung gilt als ein besonders korrosionsfester und biokompatibler Vertreter derartiger hochgoldhaltiger Legierungen.

Im vorliegenden Fall kann durch die erfindungsgemäße Legierung auf teure Edelmetalle verzichtet und dennoch ein besseres Korrosionsverhalten erzielt werden.

Die Legierung kann auch sehr einfach verarbeitet werden, da hierbei keine besondere Schutzgasatmosphäre oder ein Abgießen im Vakuum erforderlich sind. Vielmehr kann das Abgießen der Legierung unter völlig normalen Bedingungen stattfinden. Der geeignete Zeitpunkt zum Abguß der Legierung wird dem Fachmann durch das Aufreißen der Schmelz-badoberfläche angezeigt. Dies erspart ihm ein relativ aufwendiges Messen sehr hoher Temperaturen, um den geeigneten Zeitpunkt des Abgießens festzustellen. Der Abguß findet in einem Temperaturintervall von ca. 1520 bis 1560°C statt. Wird dieser Zeitpunkt beachtet, wird mit der Ausfließprobe nach MEYER (siehe: Päßler, K.: "Die Weiterentwicklung des Rematitan-Systems", Quintessenz Zahntechnik 21, Seite 650 (1995)) ein Ausfließindex von 100% erreicht. Dieser Aus-fließindex zeigt an, daß mit der erfindungsgemäßen Legierung auch grazilere Teile, wie z. B. Klammern, problemlos her-gestellt werden können.

Anhand einer beispielhaften eisen-, nickel- und kohlenstofffreien Kobalt-Basislegierung mit der nachfolgend genann-ten Zusammensetzung wurden die wichtigsten mechanischen Eigenschaften der Legierung bestimmt. Die folgenden ta-bellarischen Angaben betreffen m%:

Tabelle 1

Cr	Mo	Si	Ta	N	Co
31	6	1,4	1,2	0,35	Rest

Hierbei ergeben sich folgende mechanische Eigenschaften der erfindungsgemäßen Legierung:

Tabelle 2

Dehngrenze Rp	Zugfestigkeit	E-Modul	Bruchdehnung	Härte
0,2 % (Mpa)	Rm (Mpa)	E (Mpa)	A5 (%)	HV10
730	930	210 000	10	330

Neben dem sehr guten Laserschweißverhalten aufgrund der Kohlenstofffreiheit zeichnet sich die erfindungsgemäße Legierung auch durch ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, wie sie in Tabelle 2 exemplarisch vorliegen, aus.

Ähnliche Werte werden bisher nur durch hoch kohlenstoffhaltige Kobalt-Basislegierungen erreicht. Die mechanische Härte der erfindungsgemäßen Kobalt-Basislegierungen ist mit einem HV10-Wert von 330 sehr niedrig. Dies ermöglicht ein sehr gutes Verarbeitungsverhalten.

Patentansprüche

1. Verwendung einer kohlenstofffreien Kobalt-Basislegierung mit einer Elementzusammensetzung, bestehend aus
 - 25 bis 35 m% Cr
 - 4 bis 11 m% Mo
 - 0,5 bis 2,1 m% Si
 - 0,2 bis 0,5 m% N
 - 0,5 bis 3,0 m%, gebildet von mindestens einem Element der fünften Nebengruppe,
 - Rest-Co und herstellungsbedingten Verunreinigungen
 für die Dentalprothetik.
2. Verwendung einer Legierung nach Anspruch 1 mit der Maßgabe, daß der Siliziumgehalt 0,5 bis 1,7 m% beträgt.
3. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß der Stickstoffgehalt 0,2 bis 0,45 m% beträgt.
4. Verwendung einer Legierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit der Maßgabe, daß der Gehalt mindestens eines Elementes der fünften Nebengruppe 0,5 bis 1,7 m% beträgt.
5. Verwendung einer Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit der Maßgabe, daß der Molybdängehalt 4 bis 9 m% beträgt.
6. Verwendung einer Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit der Maßgabe, daß das Element der fünften Nebengruppe Ta ist.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Legierung zur Herstellung von Klammerprothesen, Modellgußteilen und Suprakonstruktionen verwendet wird.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Legierung zur Herstellung lasergefügter Dentalgußskelette verwendet wird.
9. Verwendung einer Legierung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Legierung bei einer Temperatur von 1520 bis 1560°C abgegossen wird.